

SORÇÃO DE ATRAZINA EM CAMBISSOLO HÚMICO DO RIO GRANDE DO SUL SOB VEGETAÇÃO NATIVA⁽¹⁾

J. GOMES⁽²⁾, D. P. DICK⁽⁴⁾ & R. F. SOUZA⁽³⁾

RESUMO

A acumulação de herbicidas no ambiente em virtude de sua larga utilização em sistemas agrícolas, associada à alta persistência, é extremamente preocupante, considerando os efeitos maléficos que alguns destes compostos causam à flora e à fauna. A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) é um dos herbicidas mais utilizados na atualidade e tem sido detectada em teores consideráveis em mananciais e solos. O objetivo deste estudo foi avaliar o comportamento sortivo da atrazina comercial em Cambissolo Húmico em condições naturais e em ausência de matéria orgânica. Foram determinadas isotermas de sorção de atrazina comercial em amostras do horizonte A na sua forma natural e na forma oxidada. A quantidade máxima de herbicida sorvido variou de 8 % (amostra oxidada) a 49 % (amostra natural) da quantidade adicionada. A aplicação do modelo de Freundlich na forma linear aos dados experimentais forneceu altos coeficientes de correlação para a sorção em amostra natural ($r = 0,960$, $P < 0,01$) e na amostra oxidada ($r = 0,937$, $P < 0,01$). O coeficiente n_f (modelo de Freundlich) obtido na amostra natural (1,40) indica que a afinidade do sorbato pelo sorvente aumentou com o progresso da sorção, enquanto, na amostra oxidada, o comportamento foi inverso ($n_f = 0,78$). O valor do coeficiente K_f foi de $1,10 \text{ L kg}^{-1}$ na amostra natural e de $0,84 \text{ L kg}^{-1}$ na amostra oxidada, enquanto o coeficiente de distribuição da atrazina (K_d) foi de 4,64 e $0,33 \text{ L kg}^{-1}$, respectivamente. Estes resultados mostram que a matéria orgânica foi o sorvente determinante na retenção de atrazina no Cambissolo húmico. Adicionalmente, o valor de K_{oc} de 103 L kg^{-1} obtido classifica a atrazina comercial como de alta mobilidade para o sistema atrazina-solo estudado.

Termos de indexação: herbicida, Freundlich, matéria orgânica, afinidade química.

⁽¹⁾ Trabalho apresentado no X Congresso da IHSS, julho de 2000, Toulouse, França. Submetido em outubro de 2000. Recebido para publicação em novembro de 2000 e aprovado em outubro de 2001.

⁽²⁾ Mestranda em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Av. Bento Gonçalves 9500, CEP 91501-970 Porto Alegre (RS). E-mail: juliana@epovo.net

⁽³⁾ Professor do Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UFRGS. E-mail: rfds@iq.ufrgs.br

⁽⁴⁾ Professora do Departamento de Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, UFRGS. Bolsista do CNPq. E-mail: dpdick@hotmail.com

SUMMARY: ADSORPTION OF ATRAZINE ON A HUMIC CAMBISOL FROM RIO GRANDE DO SUL UNDER NATIVE VEGETATION

The accumulation of herbicides in the environment as a consequence of their intensive usage associated to their high persistence is a matter of principal concern due to their harmful effects on the fauna and flora. Atrazine (2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazine) is one of the worldwide mostly used herbicides, and is being detected in considerable amounts in aquatic and soil ecosystems. The goal of this study was to evaluate the sorptive behaviour of atrazine in a Humic Cambisol under its natural form and in the absence of organic matter. Sorption isotherms of commercial atrazine were determined in samples of an A horizon in its natural state and in an oxidized sample. The maximal quantity of sorbed herbicide ranged from 8 % (oxidized sample) to 49 % (natural sample) of the added amount. The Freundlich model in the linear form was applied to the experimental data and high correlation coefficients were obtained in both the natural sample ($R = 0.960$, $P < 0.01$) and the oxidized sample ($R = 0.932$, $P < 0.01$). The Freundlich coefficient ($n_f = 1.40$) obtained in the natural samples indicates that the sorbate affinity for the sorbent increased with the adsorption increment, while in the oxidized sample the opposite behaviour was observed ($n_f = 0.78$). The Freundlich coefficient K_f was 1.10 L kg^{-1} for the natural sample and 0.84 L kg^{-1} for the oxidized sample, and the distribution coefficient K_d ranged from 4.64 to 0.33 L kg^{-1} , respectively. These results show that the organic matter was the most relevant atrazine sorbent in the Humic Cambisol. Furthermore, the K_{OC} value of 103 L kg^{-1} , classifies the commercial atrazine as of high mobility in the studied soil-atrazine system.

Index terms: herbicide, Freundlich, organic matter, chemical affinity.

INTRODUÇÃO

A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) foi introduzida na agricultura na década de 50 e é atualmente o herbicida mais utilizado no mundo: 70.000 a 90.000 toneladas anuais (Steinberg et al., 1995; Graymore et al., 2001). Em geral, apenas parte da quantidade aplicada de um herbicida é bioativa, sendo o restante distribuído no ambiente (Lagaly, 2001). Para a atrazina, o tempo de meia-vida pode variar de alguns meses a seis anos (Armstrong et al., 1967).

A detecção deste herbicida e de seus metabólitos em lençóis freáticos e mananciais de países como Alemanha e Suécia, onde sua utilização foi proibida na década de 90, mostra o alto poder contaminante a longo prazo desses compostos (Kruger et al., 1997; Graymore et al., 2001). Nos Estados Unidos, a concentração de atrazina detectada em lençóis freáticos chega a ser 20 vezes superior a de qualquer outro herbicida (Belluck et al., 1991). Essa elevada persistência é extremamente preocupante por causa de seu efeito carcinogênico (Patlack, 1996) e de seu poder de desencadear alterações cromossômicas que podem levar à má-formação congênita (Biradar & Rayburn, 1995).

Processos de sorção desempenham importante papel na dinâmica de um herbicida no ambiente, uma vez que regulam a disponibilidade do composto

para ser degradado, volatilizado, lixiviado e absorvido pelas plantas (Herwig et al., 2001). Esses processos, por sua vez, dependem das características do solo, tais como: teor e qualidade de matéria orgânica, teor e tipo de minerais, capacidade de troca catiônica (CTC), pH, umidade e temperatura (Kruger et al., 1997; Rodrigues & Almeida, 1998).

A contribuição da fração mineral na retenção de atrazina em solos é moderada, quando comparada com o poder sorvente da matéria orgânica (Barriuso & Calvet, 1992; Laird et al., 1994; Celis et al., 1997; Queiroz & Lanças, 1997; Javaroni et al., 1999). A sorção de atrazina na superfície de esmectitas e caulinitas ocorre principalmente por pontes de hidrogênio e por interações hidrofóbicas em superfícies de baixa densidade de carga (Laird et al., 1992; Sawhney & Singh, 1997; Herwig et al., 2001).

Martin-Neto et al. (1994), por meio de técnicas espectroscópicas, mostraram que as interações entre ácidos húmicos extraídos de um Oxissolo brasileiro e a atrazina ocorrem por pontes de hidrogênio e por ligações hidrofóbicas. Resultados semelhantes foram obtidos por Senesi & Testini (1982). Piccolo et al. (1998) constataram a contribuição relevante dos grupamentos alifáticos no processo de sorção e concluíram que a interação hidrofóbica constitui importante mecanismo na reação de atrazina com substâncias húmicas. Recentemente, Martin-Neto et al. (2001), corroborando estes resultados, também

verificaram que a hidróxi-atrazina, metabólito da atrazina cuja formação pode ser catalisada por substâncias húmicas, sorve também por meio de mecanismo de transferência de elétrons.

No Brasil, a atrazina é aplicada principalmente nas plantações de milho em pré-emergência, sendo utilizada também em culturas de cana-de-açúcar e sorgo (Rodrigues & Almeida, 1998). Ainda que existam vários estudos na literatura sobre a interação de atrazina com matéria orgânica, com substâncias húmicas e com minerais (Xing et al., 1996; Celis et al., 1997; Herwig et al., 2001; Martin-Neto et al., 2001), trabalhos sobre a dinâmica da atrazina em solos e, particularmente, em solos brasileiros, são escassos (Albuquerque et al., 2001).

O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento sortivo da atrazina em Cambissolo Húmico do Rio Grande do Sul, em presença e em ausência da matéria orgânica original, por meio da determinação de isotermas de sorção do herbicida.

MATERIAL E MÉTODOS

Sorvente

O sorvente empregado foi o horizonte A de um Cambissolo Húmico (Bom Jesus, RS), cuja mineralogia é composta principalmente por: caulinita ($\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e quartzo (SiO_2). O solo foi utilizado na forma natural e na forma oxidada.

Sorbato

Utilizou-se como sorbato o herbicida comercial atrazina (Novartis, 500 g L^{-1} de ingrediente ativo).

Preparação dos sorventes

A amostra natural foi seca a 60°C e triturada em gral de ágata. Para remover a matéria orgânica, foram tratados 30 g de solo com 60 mL de solução de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (15/85, v/v) a 60°C, durante dois períodos de 10 h, sob agitação periódica com bastão de vidro. A solução oxidante foi sendo reposta conforme ocorria evaporação. Após o tratamento, o solo foi lavado com 30 mL de água destilada (2 vezes), seco em estufa a 60°C e triturado em gral de ágata.

Caracterização dos sorventes

O teor de carbono nos sorventes foi determinado por combustão seca (analisador elementar Perkin Elmer 2400). A caracterização por Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFT) (espectrofotômetro Bomem MB102) foi realizada em amostras em pó, varrendo-se o espectro de 4.000 a 400 cm^{-1} , com um acúmulo de 300 scans e resolução de 4 cm^{-1} .

A determinação da área superficial específica (ASE) foi efetuada com três repetições pelo método

da sorção de água a 20 % de umidade relativa (UR) (Quirk, 1955). Cerca de 2,00 g de solo (exatamente pesados) foram colocados em frascos pesa-filtros e desidratados em dessecador sob P_2O_5 , durante 10 dias, a 25°C. Após pesagem, as amostras foram colocadas no dessecador com solução saturada de acetato de potássio (Merck) (20 % de UR), e o sistema foi fechado por mais 10 dias. A amostra foi então novamente pesada. Considerou-se que a 20 % de UR, a água adsorve na fase sólida numa camada monomolecular, ocupando cada molécula de água uma área de 0,108 nm^2 . Portanto, 1 mg de água adsorvida a 20 % de UR corresponde a uma área de recobrimento de 3,6 m^2 .

A determinação do pH dos sorventes foi feita em água destilada ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$) e em solução de KCl 1 mol L^{-1} (pH_{KCl}), empregando-se 10 cm^3 de solo e 25 mL de solução (EMBRAPA, 1997). A partir destes valores, foi calculado o ΔpH ($\text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$).

Preparação e caracterização do sorbato

Foram preparadas soluções de atrazina com concentrações de 8, 10, 16, 26 e 30 mg L^{-1} . Determinou-se o pH e ajustou-se a força iônica a 0,01 mol L^{-1} com solução de CaCl_2 (Merck). As soluções foram guardadas na geladeira e no escuro até sua utilização. O espectro da solução de atrazina 8 mg L^{-1} foi determinado na região UV/visível (Espectrofotômetro Shimadzu 150-A).

Determinação das isotermas de sorção

As reações de sorção foram realizadas em temperatura ambiente (20-25°C), empregando-se 2,00 g de solo e 20 mL de solução de atrazina a pH 6. Após seis horas de agitação no escuro, a solução de atrazina foi separada do solo por centrifugação, durante 10 min (3.000 rpm), seguida de filtração (Whatman 45), e o pH das soluções foi medido. O procedimento foi feito em duplicata e com acompanhamento do branco (solução de CaCl_2 0,01 mol L^{-1}). As soluções de atrazina foram guardadas em geladeira e no escuro até a realização da análise por cromatografia líquida de alta performance (HPLC).

A concentração de atrazina em solução, antes e depois da sorção, foi determinada por HPLC (LDC Analytical - Consta Metric 3200), com detector UV a 222 nm (LDC Analytical Spectra Monitor 3200), empregando coluna de fase reversa RP-18 (Spheri-5) (250 x 4,6 mm). A fase móvel utilizada foi a solução metanol/água (70/30, v/v), o volume injetado foi de 20 μL , fluxo de 0,5 mL min^{-1} e filtração prévia em membrana Millipore 0,45 μm . A quantidade adsorvida foi obtida em função da variação da área do pico correspondente à atrazina:

$$\%_{\text{ads}} = \frac{(A_0 - A_t) 100}{A_t}$$

em que

%_{ads} = percentagem de atrazina sorvida

A₀ = área correspondente à atrazina antes da sorção

A_t = área da atrazina em solução após sorção.

Conhecendo a massa inicial, calculou-se a massa de atrazina sorvida:

$$Q_{ads} = \frac{\% ads \times M_i}{100} \cdot \frac{1}{M_{solo}}$$

em que

Q_{ads} = quantidade de atrazina sorvida (mg kg⁻¹)

M_i = massa de atrazina em solução antes da sorção (mg)

M_{solo} = massa de sorvente (solo) utilizada na sorção (kg).

O valor de % ads, empregado no cálculo de Q_{ads}, corresponde à média aritmética das duas determinações cromatográficas.

Previamente à determinação das isotermas de sorção, foi feita uma curva de calibração, para verificar a correlação linear entre a área do pico correspondente à atrazina na quantificação por HPLC e a massa do herbicida em solução, no intervalo de concentração utilizado.

Tratamento matemático

Aos dados experimentais foi aplicada a isoterma de Freundlich na forma linear:

$$\ln Q_{ads} = \ln K_f + n_f \ln C_{eq}$$

em que

C_{eq} = concentração de atrazina na solução de equilíbrio (mg L⁻¹)

K_f = constante relativa ao sistema atrazina-solo (L kg⁻¹)

n_f = constante relativa à inclinação da curva.

O coeficiente de distribuição K_d (L kg⁻¹) para o sistema solo-solução de atrazina após sorção foi calculado por regressão linear, assumindo n_f = 1. O coeficiente de distribuição em relação ao carbono orgânico do solo, K_{OC} (L g⁻¹) foi calculado segundo:

$$K_{oc} = (K_d / C). 1000$$

em que

C = teor de carbono orgânico do solo (g kg⁻¹)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Características dos sorventes

Ambos os sorventes apresentaram valores de pH em água levemente ácidos (Quadro 1). Os valores de ΔpH calculados foram negativos, indicando que,

nos dois sorventes, ocorreu carga líquida de superfície negativa (Mekaru & Uehara, 1972). Adicionalmente, o menor valor numérico de ΔpH da amostra oxidada mostra que a remoção da matéria orgânica causou uma diminuição da carga negativa líquida. A contribuição importante dos grupos carboxilatos (R-COO⁻) na CTC (Sparks, 1995) fica evidenciada por este resultado, uma vez que estes grupos funcionais estão ausentes na amostra oxidada, conforme resultados de espectroscopia de DRIFT (veja discussão mais adiante).

A remoção da matéria orgânica, no entanto, não foi completa, uma vez que 6,6 g kg⁻¹ de C resistiram à oxidação (Quadro 1). O tratamento com peróxido de hidrogênio também causou a diminuição da ASE (Quadro 1), o que está relacionado com o fato de os minerais caulinita, goethita e hematita apresentarem ASE inferior à da matéria orgânica (Sparks, 1995). A remoção da matéria orgânica pode causar dois efeitos contrários na ASE: (a) aumento da ASE mediante a destruição de microagregados e (b) diminuição da ASE mediante a retirada de um sorvente de alta área superficial. No presente estudo, o segundo efeito parece ter predominado sobre o primeiro.

Os espectros da amostra natural e da oxidada apresentaram diferenças, principalmente na região de 1.700 a 1.250 cm⁻¹ (Figura 1). Após o solo ser tratado com peróxido de hidrogênio (espectro B), a banda larga em 1.378 cm⁻¹ e a banda em 1.632 cm⁻¹ do espectro A, correspondentes aos grupos carboxilatos de superfície (Dick et al., 2000), desapareceram devido remoção da matéria orgânica. Nessa região, apareceram dois picos de menor intensidade em 1.423 e 1.299 cm⁻¹ atribuídos a minerais (Farmer, 1974; Tan, 1996) (absorções inespecíficas), que, no solo natural, se encontravam encobertos pela matéria orgânica. A banda próxima a 1.673 cm⁻¹ no espectro B foi atribuída ao grupo OH da água estrutural dos minerais (Farmer, 1974) e estava encoberta pela banda em 1.634 cm⁻¹ que apresentava maior intensidade. Bandas de absorção próximas a 2.900 cm⁻¹, atribuídas aos grupos C-H alifáticos (Dick et al., 2000), desapareceram após a oxidação do solo. Comportamento semelhante,

Quadro 1. Atributos do Cambissolo Húmico na forma natural e oxidada

Atributo	Amostra	
	Natural	Oxidada
pH _{H₂O}	5,01	5,23
pH _{KCl}	3,99	4,55
ΔpH	-1,02	-0,68
C (mg g ⁻¹)	45,2	6,6
ASE (m ² g ⁻¹)	100	75

decorrente da destruição da matéria orgânica pelo tratamento com H_2O_2 , foi observado por outros autores (Laird et al., 1994).

Nos dois espectros (Figura 1), observaram-se picos finos em 3.698, 3.624 e 3.650 cm^{-1} ocorridos devido aos grupos Al-OH e Si-OH de superfície do mineral caulinita (Tan, 1996). A banda larga em 3.453 cm^{-1} corresponde a grupos OH em ponte. As absorções em 1.103 e em 1.160 cm^{-1} foram atribuídas aos grupos Si-O (Farmer, 1974).

Caracterização do sorbato

O espectro da solução de atrazina (8 mg L^{-1}) na região do UV/Vis apresentou um máximo de absorção em 222 nm, que é o comprimento de onda usualmente utilizado para a quantificação da atrazina quando se usa detector de UV (Barriuso et al., 1992; Martin-Neto et al., 1994). A ausência de um pico em 240 nm comprovou que as soluções empregadas nos testes de sorção não continham hidróxi-atrazina.

Isotermas de sorção

A técnica de HPLC mostrou-se eficaz e rápida para a quantificação da atrazina. As condições utilizadas permitiram a separação da atrazina de outros compostos eventualmente extraídos do solo, conforme comprovado pelo teste em branco.

As isotermas de sorção elaboradas a partir dos dados experimentais encontram-se na figura 2. Em nenhum dos sorventes foi obtida a sorção máxima, pois as condições experimentais empregadas (razão sólido:solução) não foram adequadas para saturar todos os sítios sorventes, tendo em vista que a

solubilidade máxima da atrazina em água é 30 mg L^{-1} . Na amostra oxidada, a quantidade máxima de herbicida sorvido foi 8 % da quantidade adicionada, enquanto, na amostra natural, obteve-se um máximo de 49 % de herbicida sorvido para as mesmas condições experimentais. Isto comprova a alta capacidade de sorção da matéria orgânica neste solo. Em um Latossolo Roxo (Latossolo Vermelho, segundo EMBRAPA (1999)), foram obtidos resultados semelhantes: nesse solo, a matéria orgânica sorveu 50 % da atrazina adicionada e a fração mineral apenas 5 % (Albuquerque et al., 2001).

A aplicação da equação de Freundlich aos dados experimentais forneceu altos coeficientes de correlação: $r = 0,960$ ($P < 0,01$), para o solo natural, e $r = 0,937$ ($P < 0,01$), para a amostra oxidada (Figura 2).

A equação de Freundlich é um modelo empírico e sua adequação a dados experimentais é usualmente relacionada com a existência de forças físicas que envolvem baixas energias de sorção, ocorrendo formação de múltiplas camadas (Sparks, 1995; Atkins, 1999). O comportamento verificado no presente trabalho está de acordo com resultados obtidos por outros autores, que observaram que a interação entre a matéria orgânica e atrazina ocorre principalmente por interações físicas, tais como: pontes de hidrogênio (Martin-Neto et al., 1994) e interações hidrofóbicas (Piccolo et al., 1998; Martin-Neto et al., 2001).

A equação exponencial da isoterma com expoente > 1 obtida no solo natural ($n_f = 1,40$) é usualmente atribuída ao aumento da afinidade do sorbato pelo sorvente, conforme progride a sorção (Sparks, 1995).

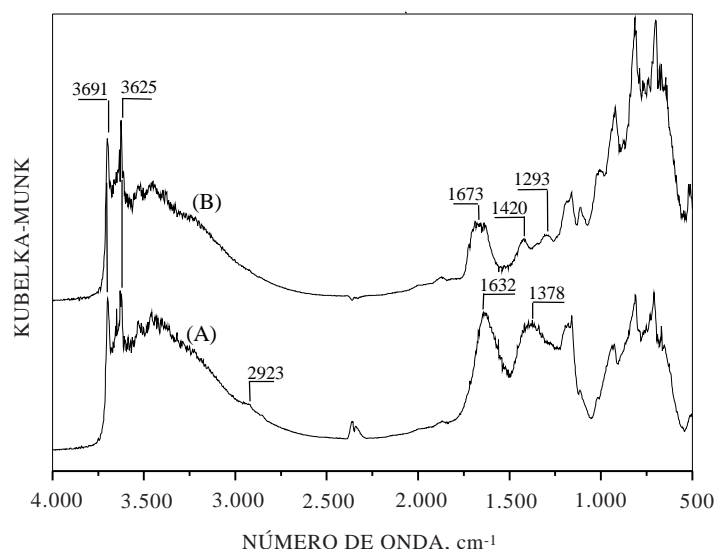


Figura 1. Espectros de DRIFT do Cambissolo Húmico na forma natural (A) e oxidada (B).

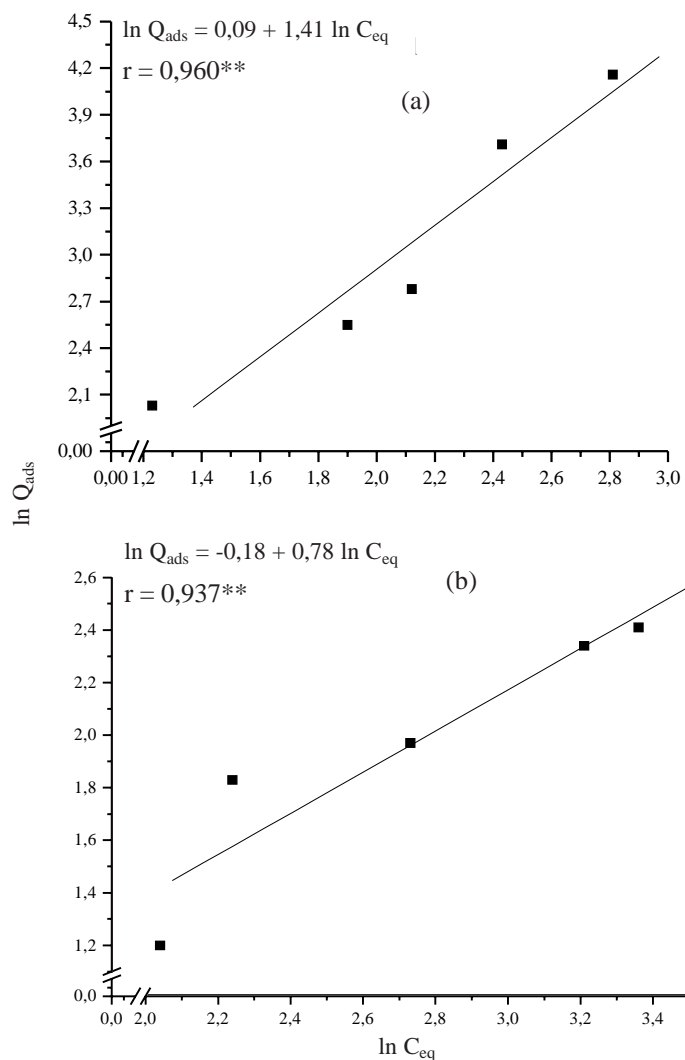


Figura 2. Isoterma de sorção de atrazina em Cambissolo Húmico na forma natural (a) e oxidada (b). Q_{ads} : quantidade de atrazina sorvida, mg kg^{-1} ; C_{eq} : concentração de atrazina em equilíbrio, mg L^{-1} ; **, $P < 0,01$.

No caso de sorção de compostos orgânicos pelo solo, este aumento de afinidade pode ser relacionado com interações cooperativas entre moléculas sorvidas, estimulando a sorção posterior do sorbato (Sposito, 1989). Para a sorção da atrazina na amostra oxidada, que revela baixa afinidade herbicida-sorvente (Laird et al., 1994; Xing et al., 1996; Celis et al., 1997), este efeito cooperativo deveria ser mais pronunciado. No entanto, foi obtida uma equação com expoente < 1 ($n_f = 0,78$), o que caracteriza uma diminuição da afinidade com o aumento da sorção.

O comportamento observado na amostra natural pode estar relacionado com a formulação da atrazina comercial empregada neste estudo, que pode conter algum componente responsável pelo aumento da afinidade do sorbato pelo sorvente com o progresso da sorção. Todavia, esta hipótese não pode ser testada neste estudo.

Queiroz & Lanças (1997) obtiveram para a sorção de atrazina em cinco solos de São Paulo valores de n_f entre 0,88 e 1,28, sendo que o solo com menor teor de carbono orgânico ($8,0 \text{ g kg}^{-1}$) apresentou o menor valor de n_f do grupo estudado. Em contrapartida, em solos cauliniticos e gibbsíticos com teores de matéria orgânica de 27 a 40 g kg^{-1} , valores de n_f situaram-se em torno de 1,1 (Vaz et al., 1997).

O coeficiente K_f , obtido pela equação linearizada de Freundlich, foi mais elevado no solo natural, o que indica uma diminuição da retenção da atrazina com a remoção da matéria orgânica do sistema (Quadro 2). Comportamento semelhante foi observado por Moreau & Mouvet (1997) em um Planossolo, que obtiveram um valor de $3,1 \text{ L kg}^{-1}$ para K_f do horizonte A e de 0,5 para o horizonte B. Queiroz & Lanças (1997) obtiveram um amplo intervalo de valores de K_f ($0,81$ a $5,75 \text{ L kg}^{-1}$) para

solos de São Paulo, onde o teor de matéria orgânica e a CTC foram os atributos do solo que mais afetaram a magnitude deste coeficiente.

O coeficiente de distribuição K_d é usualmente calculado nos estudos de sorção de herbicidas, assim como se calcula o coeficiente de distribuição para um sistema líquido-líquido parcialmente miscível. Sendo assim, consideram-se as interações herbicida-solo não somente como um fenômeno de superfície, mas como um fenômeno que ocorre de maneira homogênea em todo o volume do solo (K_d), ou da matéria orgânica (K_{OC}). As regressões lineares que levaram ao cálculo de K_d forneceram coeficientes de correlação $r > 0,963$ ($P < 0,01$; dados não mostrados), o que valida a discussão desse coeficiente. Analogamente ao observado com o K_f , o K_d foi menor na amostra oxidada (Quadro 2).

Os valores obtidos na normalização de K_d em relação à superfície (K_d/ASE) (Quadro 2) mostram que a menor retenção de atrazina no solo após tratamento com peróxido não está relacionada com a diminuição da ASE total da amostra (Quadro 1), porém com a diminuição de sítios ativos por unidade de área superficial, ou seja, com a remoção do sorvente mais reativo. Este resultado corrobora a capacidade sorvente superior da matéria orgânica em relação aos componentes inorgânicos no solo, observada em outros estudos (Laird et al., 1994; Celis et al., 1997; Moreau et al., 1997). Herwig et al. (2001) obtiveram para caulinita pura o valor de K_d de 50 L m^{-2} , que corresponde a aproximadamente 10 vezes o valor obtido na amostra oxidada do presente estudo. Esta diferença é devida provavelmente à composição heterogênea da amostra do Cambissolo e às diferentes condições experimentais empregadas nos dois estudos.

O valor de K_{OC} obtido para o sistema solo natural-atrazina (Quadro 2) encontra-se dentro do intervalo de valores obtidos em solos por Queiroz & Lanças

(1997), 59 a 170 L kg^{-1} , porém é inferior aos observados por Vaz et al. (1997), 357 a 591 L kg^{-1} . O resultado de K_{OC} caracteriza a atrazina comercial nesse sistema como um herbicida de alta mobilidade. Segundo Bewick (1994), herbicidas de mobilidade alta apresentam $50 < K_{OC} < 100 \text{ L kg}^{-1}$. Não foi calculado o valor de K_{OC} para a sorção na amostra oxidada, porque a quantidade de matéria orgânica neste solo foi muito baixa (Quadro 1).

CONCLUSÃO

1. O modelo de Freundlich mostrou-se adequado para avaliar a sorção da atrazina em Cambissolo Húmico, o que ficou evidenciado pelos altos valores de correlação obtidos. A matéria orgânica mostrou-se um sorvente relevante na retenção de atrazina no solo, enquanto a contribuição dos componentes inorgânicos foi inferior.

2. O valor de K_{OC} obtido classifica a atrazina comercial investigada como de alta mobilidade no sistema atrazina-solo estudado. A possível contaminação de lençóis freáticos e mananciais adjacentes a áreas deste tipo de solo submetidas à aplicação de atrazina deve ser monitorada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPERGS, pelo financiamento do projeto, e ao CNPq, pela concessão de bolsas de iniciação científica e de produtividade em pesquisa.

LITERATURA CITADA

Quadro 2. Parâmetros de Freundlich e coeficientes K_d e K_{OC} para a sorção de atrazina em Cambissolo Húmico na forma natural e oxidada

Parâmetro	Amostra	
	Natural	Oxidada
$K_d (\text{L kg}^{-1})$	4,64	0,33
$K_d/ASE (\text{L m}^{-2})$	46,4	4,4
$K_{OC} (\text{L kg}^{-1})$	103	nc
$K_f (\text{L kg}^{-1})$	1,10	0,84
n_f	1,40	0,78

nc = não calculado; K_d : coeficiente de distribuição; K_d/ASE : coeficiente de distribuição normalizado por unidade de área; K_{OC} : coeficiente de distribuição relativo ao carbono orgânico; K_f , n_f = parâmetros de Freundlich.

ALBUQUERQUE, M.A.; SCHAEFER, C.E.G.R.; FOLONI, J.M.; KER, J.C. & FONTES, L.E.F. Mineralização e sorção da atrazina em latossolo roxo sob cultivo convencional e plantio direto. R. Bras. Ci. Solo, 25:179-188, 2001.

ARMSTRONG, D.E.; CHESTER, C. & HARRIS, J.H. Atrazine hydrolysis in soil. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 31:61-67, 1967.

ATKINS, P.W. Físico-química, 6ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1999. v.2. 252p.

BARRIUSO, E. & CALVET, R. Soil type and herbicides adsorption. Intern. J. Environ. Anal. Chem, 46:117-128, 1992.

BIRADAR, D.P. & RAYBURN, A.L. Chromosomal damage induced by herbicide contamination at concentrations observed in public water supplies. J. Environ. Qual., 24:1222-1225, 1995.

- BELLUCK, D.A.; BOLAN, N.S.; RAHMAN, A. & TILMAN, R.W. Groundwater contamination by atrazine and its metabolites: risk assessment, policy, and legal implications. In: SOMASUNDARAM, L. & COATS, J.R., eds. Pesticides transformation products: fate and significance in the environment. Washington, DC. American Chemical Society, 1991. p.254-273.
- BEWICK, D. The mobility of pesticides in soil – studies to prevent groundwater contamination In: BÖRNER., H. Pesticides in ground and surface water. Heidelberg, Springer-Verlag, 1994. p.61.
- CELIS, R.; CORNEJO, J.C.; HERMOSÍN, M.C. & KOSKINEN, W.C. Sorption-desorption of atrazine and simazine by model soil colloidal componentes. Soil Sci. Soc. Am. J., 61:436-443, 1997.
- DICK, D.P.; GOMES, J.; BAYER, C. & BODMANN, B. Adsorção de ácidos húmicos em latossolo roxo natural e tratado com oxalato de amônio. R. Bras. Ci. Solo, 24:285-294, 2000.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Rio de Janeiro, 1999. 412p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. Manual de métodos de análises de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 171p.
- FARMER, V.C. The infra-red spectra of minerals. London, Mineralogical Society, 1974. 537p. (Monograph, 4)
- GRAYMORE, M.; STAGNITTI, F. & ALLISON, G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. Environ. Intern., 26:483-495, 2001.
- JAVARONI, R.C.A.; LANDGRAF, M.D.; REZENDE, M.O.O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alacror aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. Química Nova, 22:58-64, 1999.
- HERWIG, U.; KLUMPP, E.; NARRES, H.D. & MILAN, S.J. Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. Appl. Clay Sci., 18:201-222, 2001.
- KRUGER, E.L.; RICE, P.J.; ANHALT, J.C. & COATIS, J.R. Comparative fates of atrazine and deethylatrazine in sterile and non-sterile soils. J. Environ. Qual., 26:95-101, 1997.
- LAGALY, G. Pesticide-clay interactions and formulations. Appl. Clay Sci., 18:205-209, 2001.
- LAIRD, D.A.; BARRIUSO, E.; DOUDY, R.H. & KOSKINEN, W.C. Adsorption of atrazine of smectites. Soil Sci. Soc. Am. J., 56:62-67, 1992.
- LAIRD, D.A.; YEN, P.Y.; KOSKINEN, W.C.; STEINEHEIMER, T.R. & DOWDY, R.H. Sorption of atrazine on soil clay components. Environ. Sci. Technol., 28:1867-1873, 1994.
- MARTIN-NETO, L.; VIEIRA, E.M. & SPOSITO, G. Mechanism of atrazine sorption by humic acid: a spectroscopic study. Environ. Sci. Technol., 28:1867-1873, 1994.
- MARTIN-NETO, L.; TRAGHETTA, D.G.; VAZ, C.M.P.; CRESTANA, S. & SPOSITO, G. On the interaction mechanisms of atrazine and hydroxyatrazine with humic substances. J. Environ. Qual., 30:520-525, 2001.
- MOREAU, C. & MOUVET, C. Sorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, and hydroxyatrazine by soil and aquifer solids. J. Environ. Qual., 26:416-424, 1997.
- MEKARU, T. & UEHARA, G. Anion adsorption in ferruginous tropical soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 36:296-300, 1972.
- PATLAK, M. Estrogens may link pesticides breast cancer: a controversial hypothesis suggests that pesticides impact on estrogen metabolism can trigger cancer. Environ. Sci. Technol., 30:210A-211A, 1996.
- PICOLLO, A.; CONTE, P.; SHEURENERT, I. & PAZI, M. Atrazine interactions with soil humic substances of different molecular structure, J. Environ. Qual., 27:1324-1333, 1998.
- QUEIROZ, M.E.C. & LANÇAS, F.M. HRGC Study of sorption and desorption of atrazine, ametryn and metolachlor on Brazilian Soils. J. Braz. Chem. Soc., 8:1-6, 1997.
- QUIRK, A. Significance of surface areas calculated from water vapour sorption isotherms by the use of the BET equation. Soil Sci., 80:423-430, 1955.
- RODRIGUES, B.N. & ALMEIDA, F.S. Guia de herbicidas, 4.ed. Londrina, Instituto Agrônomo do Paraná, 1998. 675p.
- SAWHNEY, B.L. & SINGH, S.S. Sorption of atrazine by Al- and Ca- saturated smectite, Clays Clay Miner., 45:333-338, 1997.
- SENESE, N. & TESTINI, C. Physico-Chemical investigations of interaction mechanisms between s-triazine herbicides and soils humic acids. Geoderma, 28:129-146, 1982.
- SPARKS, D.L. Environmental soil chemistry. San Diego, American Press, 1995. 267p.
- SPOSITO, G. The chemistry of soils. New York, Oxford University Press, 1989. 223p.
- STEINBERG, C.E.W.; LORENZ, R. & SPIEZER, O.H. Effects *Brachydanio rerio*. Water Res., 29:981-985, 1995.
- TAN, H.K. Infrared spectroscopy, Chapter 15. In: Soil sampling, preparation and analysis. New York, Marcel Dekker, Inc. 1996. p.278-298.
- VAZ, C.M.P.; CRESTANA, S.; MACHADO, S.A.S.; MAZO, L.H. & AVACA, L.A. Adsorption isotherms for atrazine on soils measured by differential pulse polarography. Electroanalysis, 9:956-958, 1997.
- XING, B.; PIGNATTELLO, J.J. & GIGLIOTTI, B. Comparative Sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents. Environ. Sci. Technol., 50:2432-2440, 1996.